

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-102966

(43)Date of publication of application : 14.06.1984

(51)Int.Cl.

C09D 5/02
// C08K 5/34
C09D 7/02

(21)Application number : 57-211343

(71)Applicant : NIPPON CARBIDE IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.1982

(72)Inventor : KAWAKAMI SUGIO
MIYOSHI KAZUO

(54) FLAME-RETARDANT COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled composition having excellent flame-retardance, storage stability and adhesivity, without lowering the water resistance and mechanical strength, etc., by adding a specific amount of melamine cyanurate as an additive-type flame-retardant to a synthetic resin emulsion or a rubber latex.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by compounding (A) (i) an emulsion of a synthetic resin preferably vinyl acetate resin, acrylic resin, vinyl versatate resin and/or ethylenic resin and/or (ii) a rubber latex preferably natural rubber latex and/or diene-type synthetic rubber latex with (B) 5W 100pts.wt., based on the solid content of the component (A), of melamine cyanurate (preferably having particle diameter of $\leq 50\mu$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—102966

⑤ Int. Cl.³

C 09 D 5/02
// C 08 K 5/34
C 09 D 7/02

識別記号

CAE

庁内整理番号

6516—4 J
6681—4 J
2102—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)6月14日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 難燃性塗料組成物

⑯ 特 願 昭57—211343
⑰ 出 願 昭57(1982)12月3日
⑱ 発 明 者 川上杉夫
黒部市柳沢437

⑲ 発 明 者 三由和夫
魚津市火の宮町19—7
⑳ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目3
番1号

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性塗料組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスの樹脂固形分の重量100重量部に対して、シアヌル酸メラミン5～100重量部含有することを特徴とする難燃性塗料組成物。
- (2) 合成樹脂エマルジョンが、酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン、パーサチック酸ビニル系樹脂エマルジョン、エチレン系樹脂エマルジョンからなる群から選ばれた1種または2種以上のものである特許請求の範囲外1項記載の難燃性塗料組成物。
- (3) ゴムラテックスが、天然ゴム、ジエン系合成ゴムラテックスからなる群から選ばれた1種または2種以上のものである特許請求の範囲外1項記載の難燃性塗料組成物。
- (4) シアヌル酸メラミンの粒径が主として50μ

以下である特許請求の範囲外1項記載の難燃性塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、添加形難燃剤として、シアヌル酸メラミンの特定量を含有してなる難燃性塗料組成物に関し、更に詳しくは、合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスの樹脂固形分の重量に対して、特定量のシアヌル酸メラミンを含有してなる難燃性塗料組成物に関するものである。

従来より、ポリオレフィン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の熱可塑性樹脂は、防火基準上、可燃性が最大の欠点とされ、この不燃性化、準不燃性化の改善に、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ほう酸亜鉛等の無機化合物；トリス(クロロエチル)ホスファート、含ハロゲン燐酸エステル系化合物、ポリ燐酸アンモン、含窒素無機高分子燐酸化合物等の燐酸エステルおよび燐化合物；塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、テトラ・プロモ・ブタン、ハロゲン化有機化合物等のハロゲン系難燃

剤；等の添加形難燃剤、或は、無水クロレンド酸、テトラブromo無水フタル酸、フェニル・ホスフオン酸等の熱可塑性樹脂と反応して難燃性を賦与する反応形難燃剤、が提案され使用されている。

然しながら、塗料、特に建材用塗料として需要の多い合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックスに、上記せる添加形難燃性を配合し、難燃性塗料として使用する際には種々の欠陥が生ずる。上記せる無機化合物では、例えば、塗装後の塗膜の耐水性、平滑性に欠点が生ずる外に、塗料の粘度が経時変化で増大する傾向があり、極端には、貯蔵中にゲル化し使用不能に至る。

また、燐酸エステルおよび燐化合物、ハロゲン系難燃剤に於いては、合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックスの構成成分である樹脂との相溶性が極めてよく、該難燃剤が可塑化作用を呈し、柔軟性の増加による塗膜の機械的強度の低下、更には、被塗装物との密着性の低下等の欠点が生ずる。

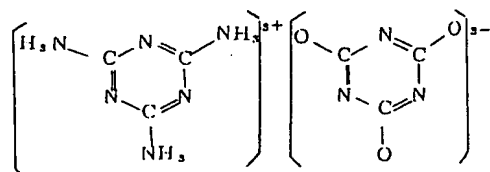
本発明者等は、合成樹脂エマルジョンおよび／

またはゴムラテックスの有する特有の性能（耐水性、機械的強度、密着性等）を阻害することなく、優れた難燃性、貯蔵安定性、塗膜の密着性および平滑性を発現する添加形難燃剤について鋭意研究を行つた結果、斯かる合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックス塗料分野の難燃剤として用いられていなかった、シアヌル酸メラミンの特定量を添加することによつて、意外にも一挙に解決し得ることを発見し本発明を完成するに至つた。

即ち、本発明は、合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックスの樹脂固形分の重量100重量部に対して、シアヌル酸メラミン5～100重量部含有することとを特徴とする難燃性塗料組成物を提供することにある。

本発明でいう「シアヌル酸メラミン」とは、分子式 $C_3N_6H_6$ を有するメラミン（2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン）と、分子式 $C_3H_3N_3O_3$ を有するシアヌル酸（2,4,6-トリオキシ-1,3,5-トリアジン）及び／又は該シアヌル酸の互変

異性体の一つであるイソシアヌル酸との反応で生成する塩をいい、例えば、加熱したメラミン懸濁水溶液にシアヌル酸懸濁水溶液、好ましくは添加形難燃剤としてシアヌル酸及び／又はイソシアヌル酸1モルに対して、メラミン1.0～1.05モルを加え、約90℃の温度に加熱反応させて得ることができる、水に難溶性の、合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックスの樹脂と実質的に相溶性のないもので、次のような構造が考えられるものである。



上記シアヌル酸メラミンの配合量は、合成樹脂エマルジョンおよび／またはゴムラテックスの樹脂固形分の重量100重量部に対して、5～100重量部、好ましくは20～90重量部、特に好ましくは40～80重量部がよい。シアヌル酸メラ

ミンの配合量が5重量部未満では期待する難燃性が得られず、一方、100重量部を超えては塗膜の密着性等が低下し好ましくない。

本発明に係る難燃性塗料組成物の成分である「合成樹脂エマルジョン」とは、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエンなどの化合物を、単独もしくは共重合の形で水中に於いて保護コロイド等の存在下で重合した溶媒を水としたエマルジョン、及び、溶媒をメタノール、ミネラルターベン、酢酸エステル、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレン等とした非水エマルジョンをいう。

これらのものとして；酢酸ビニル単独重合エマルジョン、および酢酸ビニル70重量%以上で該酢酸ビニルと共重合し得る、炭素原子数1個～8個のアルキル基を有する、アクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸アルキルエステル、フマール酸アルキルエステル、マレイン酸アルキルエステル；炭素原子数1個～20個のアルキル基等を有する、例えば炭素原子数1個～8個のアルキ

ル基を有するビニルエーテル、および、プロピオン酸ビニル、パーサチツク酸ビニル等のビニルエステル、或は、エチレン、スチレン、塩化ビニル等の1種または2種以上の単量体と共重合せる(A)酢酸ビニル系樹脂エマルジョン；炭素原子数1個～20個のアルキル基等を有する、好ましくは炭素原子数2個～8個のアルキル基を有する、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルからなる群より選ばれた1種または2種以上の単量体と共重合せるエマルジョン、および、30重量%を超えた量で、これらの単量体と共重合し得る、アクリル酸、アクリルニトリル、アクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド、グリシジルアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレート、酢酸ビニル等の1種または2種以上の単量体と共重合せる(B)アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン；パーサチツク酸ビニルエステル30重量%を超え、酢酸ビニル等70重量%未満と共重合せる(A)および(B)のエマルジョン以外の(C)パーサチツク酸系樹脂エマルジョン；

エチレン30重量%を超え、酢酸ビニル等70重量%未満と共重合せる、(A)、(B)、および(C)のエマルジョン以外の(D)エチレン系樹脂エマルジョン；等を挙げることができるが、本発明に係る難燃性塗料組成物の成分「合成樹脂エマルジョン」としては、以上述べた、(A)酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、(B)アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン、(C)パーサチツク酸ビニル系エマルジョン、(D)エチレン系樹脂エマルジョン、からなる群から選ばれた1種または2種以上のエマルジョンで、且つ、溶媒を水としたものが、本発明に係る前記シアヌル酸メラミンの諸性能を特に発揮し得て好ましい。

本発明に係る難燃性塗料組成物の成分である「ゴムラテックス」とは、前記「合成樹脂エマルジョン」樹脂以外の、天然および/または合成ゴムの水乳濁液をいう。

これらのものとしては植物から得られる(E)天然ゴムラテックス、および合成ゴムラテックスとして、ポリブタジエン、ブナSで知られる、通常、スチレン約15重量%～約25重量%で共重合さ

上記「ゴムラテックス」としては、(E)天然ゴムラテックス、(F)ジエン系合成ゴムラテックスからなる群から選ばれた1種または2種以上のものが、本発明に係る前記シアヌル酸メラミンの諸性能を発揮し得て好ましい。

前記添加剤難燃剤としてのシアヌル酸メラミンの粒径としては、主として50 μ 以下であることが好ましい。本発明に於いて「主として」とは、粒径50 μ 以下のものが80重量%以上、好ましくは90重量%以上を意味するもので、難燃性塗料組成物として安定な分散液状態を維持し、平滑な塗膜等を与える観点から、シアヌル酸メラミンの粒径は主として20 μ 以下が更に好ましく、10 μ 以下が特に好ましい。

このような微細なシアヌル酸メラミンは、前記例示の製造方法で得ることができるものを公知の微粉砕手段によつて得ることができる。また、このような微粒子のシアヌル酸メラミンは、粒径の大きいものよりも同量の添加量で、更に、改善された難燃性をも発揮する。

れるブタジエン-スチレン共重合体およびブトン樹脂、ブナNで知られる、通常、アクリロニトリル約15重量%～約45重量%含有のブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のブタジエン系ゴムラテックス、ネオプレン、ポリクロロブレン等のクロロブレン系ゴムラテックス、ポリイソブレン、ブチルゴムで知られるイソブレン-イソブチレン共重合体および臭素変性ブチルゴム等のイソブレン系ゴムラテックス、の(F)ジエン系合成ゴムラテックス；オパノール、ビスタネックス等で知られるポリイソブチレン、エチレン-プロピレンおよびエチレン-プロピレンターポリマー等のオレフィン系合成ゴムラテックス；前記(B)アクリル酸エステル系樹脂エマルジョンを除く、例えば、フッ化ブチルアクリルゴム等のアクリル系合成ゴムラテックス；ポリオール-ジイソシアネート共重合体等のウレタン系合成ゴムラテックス；チオコールゴム等で知られる多硫化系合成ゴムラテックス；シリコンゴム等で知られるシリコン系合成ゴムラテックス；等を挙げることができる。

合成樹脂エマルジョンおよびゴムラテックスとしては、通常、固形分濃度30～80重量%、粘度100～40000 cps (BH型回転粘度計、20r.p.m、25℃)のものが使用し得るが、好ましくは、塗布作業性から固形分濃度が40～70重量%で、粘度として100～30000 cps、特に好ましくは100～20000 cpsのものがよい。

本発明の難燃性塗料組成物は、以上述べたように合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスの樹脂固形分の重量190重量部に対して特定量のシアヌル酸メラミンを含有するものであるが、これらの物質以外の、ポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、ポリアクリル酸ソーダ、カゼイン等の水溶性高分子等の粘着剤；架橋剤；軟化剤；サリチル酸エステル、ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、アクリル系の紫外線吸収剤；防かび剤；等を、使用目的に応じ適宜使用することもできる。

而して、本発明の難燃性塗料組成物は、該用途

ニカゾールCX-114H……日本カーバイド工業御製
クロスレンSA-22……武田薬品工業御製

尚、実施例14では、ニカゾールCL-302を80重量%とクロスレンSA-22を20重量%を併用したものを使用した。

オ1表に示した難燃性塗料組成物を、厚み1mmのものと厚み50μになるように、鉄板上に塗布し、室温で1時間乾燥し難燃性塗膜を得た。

該塗膜の諸性能試験結果をオ1表右欄に示す。該試験方法は次の方法で行った。

(i) 燃焼性

厚み1mmの塗膜を鉄板から剝離し、幅12.7mm、長さ12.7mmの短冊片とし、ULサブジェクト94の垂直試験方法に準じ、該短冊片の燃焼時間秒を測定した。

火ダレ性は、上記燃焼時間測定に於ける、所謂、火ダレ性を肉眼で観察し評価した。

前記燃焼時間測定に於いて、秒以外の「×」印は、完全に燃焼することを示すものであり、上記火ダレ性に於いては次のように等級づけた。

に使用されたことがない特定量のシアヌル酸メラミンを用いるため、合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスの貯蔵安定性、耐水性、塗膜の機械的強度および密着性等の諸性能を阻害することがなく、且つ、塗膜に優れた平滑性および難燃性を与えるものである。

以下、実施例および比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

実施例1～14

難燃性塗料組成物としてオ1表に示す、オ(I)欄記載の合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスを用い、該樹脂固形分の重量100重量部に対してオ(II)欄記載の粉砕した、シアヌル酸メラミン(シアヌル酸1モルとメラミン1.02モル反応品)を配合した。

オ(I)欄に記載の商品名のものは、次の製造に係るもので、いずれも溶媒を水とするものである。

ニカゾールCL-302……日本カーバイド工業御製
ニカゾールCL-100C……
ニカゾールCL-204……

火ダレ：なし……◎
少い……()
多い……×

(II) 密着性

鉄板上に厚み50μの塗膜を形成させたまま、該塗膜に1mm間隔のマスキを100個刻み、この上にセロテープを押圧密着させ、該セロテープを引剥したときのマスキの残存率(%)を測定し、次のように等級し評価した。

密着性：残存率98%以上……◎
90%以上……○
90%未満……×

(III) 平滑性

上記密着性を試験する前に、手触りで塗膜表面の凹凸性を調べ次のように等級し評価した。

平滑性：凹凸なし……◎
僅かに凹凸を認める……○
明確に凹凸あり……×

比較例1～3

オ1表に示す塗料組成物で、塗膜を実施例1～

14と同様にして作成し該性能を試験した。

尚、比較例3として、ニカゾールCL-302の樹脂固形分100重量部に対し、シアヌル酸メラミンを使用する代りに、炭酸カルシウム(白艶華CCIL;白石工業製;粒径1 μ 以下)40重量部を用いた塗料組成物より塗膜を得て該塗膜の性能について試験したが、燃焼性試験に於いて完全燃焼すると共に、火ダレが多く難燃性塗料組成物として全く適しないものであつた。

又1表から判るように、本発明に係る難燃性塗料組成物は、合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックスの樹脂固形分の重量100重量部に対して、シアヌル酸メラミンが40~80重量部であり、且つ、該シアヌル酸メラミンの粒径が10 μ 以下で特に優れた性能を発揮し、貯蔵安定性等にも優れるものであつた。

一方、本発明に係る難燃性塗料組成物の範囲外の、比較例のものは性能が劣悪であり、比較例2のものでは塗膜の機械的強度にも劣るものであつた。

表 1

	難燃性塗料組成物				塗膜試験結果						
	(I)合成樹脂エマルジョンおよび/またはゴムラテックス		(II)シアヌルメラミン		燃焼性		密着性	平滑性			
	種 類	樹脂固形分濃度 (重量%)	使用量 (重量部)	粒 径 (μ 以下)	残炭 時間	火ダ レ性					
					(秒)	(等級)	(等級)	(等級)			
実施例1	〔アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン〕										
	ニカゾールCL-302	46	5	10	49	()	◎	◎			
	・ 2	・	20	・	15	○	◎	◎			
	・ 3	・	40	・	2	◎	◎	◎			
	・ 4	・	60	・	0	◎	◎	◎			
	・ 5	・	80	・	0	◎	◎	◎			
	・ 6	・	100	・	0	◎	○	()			
	・ 7	・	60	20	13	○	○	◎			
	・ 8	・	・	50	28	○	○	○			
	〔 炭酸ビニル系樹脂エマルジョン 〕										
	・ 9	ニカゾールCL-100C	55	60	10	0	◎	◎	◎		
	・ 10	ニカゾールCL-204	・	・	0	◎	◎	◎			
	〔パーサチク酸ビニル系樹脂エマルジョン〕										
	・ 12	ニカゾールRX-114H	65	60	10	0	◎	◎	◎		
・ 13	〔 ジエン系合成ゴムラテックス 〕										
	クロスレンSA-22	47	60	10	2	◎	◎	◎			
・ 14	〔アクリル酸エステル系樹脂エマルジョンと ジエン系合成ゴムラテックス 〕										
	〔ニカゾールCL-302(80重量%) クロスレンSA-22(20重量%)〕	46	60	10	1	◎	◎	◎			
比較例1	ニカゾールCL-302				46	0	—	×	×	◎	◎
・	・	・	110	80	0	◎	×	×			